

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/077877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C07C 47/058**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001318

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Februar 2005 (10.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 006 649.3
11. Februar 2004 (11.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUMPF, Bernd**
[DE/DE]; Neugärtenring 91, 68766 Hockenheim (DE).
STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9,
68163 Mannheim (DE). **LANG, Ortmund** [DE/DE];
Auf Dungen 17, 66909 Quirnbach (DE). **LANG, Neven**
[DE/DE]; Dürerstr. 16, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A HIGHLY CONCENTRATED FORMALDEHYDE SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HOCHKONZENTRIERTEN FORMALDEHYDLÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a highly concentrated formaldehyde solution by the separation of water from a lower-concentration formaldehyde solution with a formaldehyde content of between 5 and 50 wt. %. According to said method, the lower-concentration formaldehyde solution is supplied to a preheater, where it is heated. The solution is then expanded by means of a pressure maintenance device and subsequently concentrated in a spiral evaporator to obtain a vapour stream and the highly concentrated formaldehyde solution as the bottom stream. Said method is characterised in that the heated lower-concentration formaldehyde solution in the pressure maintenance device is expanded to form a two phase mixture, which is supplied to the spiral evaporator.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-% vorgeschlagen, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.



WO 2005/077877 A1

Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung.

Formaldehyd ist eine wichtige Industriechemikalie und wird zur Herstellung zahlreicher
10 Industrieprodukte und Verbrauchsartikel eingesetzt. In über 50 Industriezweigen wird derzeit Formaldehyd verwendet, im Wesentlichen in Form von wässrigen Lösungen oder Formaldehyd enthaltenden Kunstharzen. Kommerziell erhältliche, wässrige Formaldehydlösungen weisen Gesamtkonzentrationen von 20 bis 55 Gew.-% Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen auf. Somit wird
15 in industriell angewendeten Synthesen, die unter Einsatz von wässrigen Formaldehydlösungen verlaufen, zusammen mit dem Formaldehyd eine große Menge Wasser eingetragen, die in der Synthese im Allgemeinen nicht benötigt wird. Diese hohe Wasserlast bestimmt die Größe der Reaktoren, deren Peripherie sowie die Aufarbeitung der Produkte. Des Weiteren muss das überschüssige Wasser als Abwasser behandelt und entsorgt werden. Gegebenenfalls ist es erforderlich, das Wasser unter erheblichem Energieeinsatz thermisch abzutrennen. Somit ist es wünschenswert, die Wasserlast in Synthesen, die den Einsatz wässriger Formaldehydlösungen erfordern, zu verringern, indem möglichst hochkonzentrierte wässrige Formaldehydlösungen eingesetzt werden.

- 25 Die Herstellung und Verwendung solcher hochkonzentrierter wässriger Formaldehydlösungen ist jedoch problematisch, da bei höher konzentrierten Lösungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, Feststoffe ausfallen. Wässrige Formaldehydlösungen mit mehr als 30 Gew.-% Formaldehyd werden bei einer Lagerung bei Raumtemperatur bereits trüb, da höhere Polyoxymethylenglykole ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; $n \geq 8$) gebildet werden, die ausfallen. (Ullmann'2 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edition, 2000 electronic release, Formalde-
30 hyde; chapter 2 (physical properties), 2.2 (aqueous solutions), Seite 2, dritter Absatz). Bei höheren Temperaturen nimmt zwar die Löslichkeit der in der wässrigen Formaldehydlösung enthaltenen Produkte zu, jedoch erfolgt die unerwünschte Bildung von Ameisensäure durch Cannizzaro-Reaktion. Daher haben beispielsweise durch Destillation bei höheren Tempera-
35 turen und Drücken erzeugte hochkonzentrierte Formaldehydlösungen hohe Ameisensäuregehalte und sind somit durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet.

In DE-A 102 38 248 wird beschrieben, dass für den Feststoffausfall in hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen die mittlere Kettenlänge der Polyoxymethylenglykole, die mit der mittleren Molmasse derselben korreliert, maßgeblich ist. In der genannten Patentanmeldung, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentan-

5 meldung einbezogen wird, werden wässrige Formaldehydlösungen beschrieben, enthaltend Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration x von ≥ 65 Gew.-%, die dadurch gekennzeichnet, sind, dass die mittlere Molmasse \overline{M} der Polyoxymethylenglykole in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration gleich oder kleiner den gemäß Formel I erhaltenen Werten ist:

10

$$\left(\frac{\overline{M}}{g/mol}\right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right)^3$$

$$+ 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.}\%}\right)^6$$

(I).

Darin bedeuten:

15

\overline{M} mittlere Molmasse

x Gesamtkonzentration an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in Gew.-% (Formaldehydgesamtkonzentration).

20

Die beschriebenen wässrigen Formaldehydlösungen zeichnen sich bevorzugt dadurch aus, dass bei Temperaturen von im Allgemeinen -5 bis 180°C , bevorzugt 10 bis 100°C , besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 50°C – also bei Temperaturen, bei denen üblicherweise die Reaktionen mit Formaldehyd durchgeführt werden – über einen Zeitraum von mindestens 1 min, bevorzugt mindestens 5 min, besonders bevorzugt mindestens 1 h, kein

25 Feststoffausfall auftritt. Insbesondere ist keine Alterung bei erhöhten Temperaturen nötig. Die Erhöhung der Temperatur ist im Allgemeinen sogar unerwünscht.

Somit sind die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen überall dort einsetzbar, wo Reaktionen mit geeigneten Verbindungen in dem genannten Zeitraum ablaufen.

30

Die Herstellung der beschriebenen wässrigen Formaldehydlösungen erfolgt durch Entzug von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Mischung, bevorzugt durch schnellen Entzug im Allgemeinen in 1 sec bis 5 h, bevorzugt 5 sec bis 1 h, besonders bevorzugt 10 sec bis 30 min.

Die beschriebenen hochkonzentrierten Formaldehydlösungen werden bevorzugt durch zumindest teilweise Verdampfung der niedriger konzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen hergestellt, wobei eine thermische Auftrennung erfolgt. Diese kann einstufig oder mehrstufig, im Gleich- oder im Gegenstrom durchgeführt werden.

5

Die Verdampfung kann unter Einsatz eines Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfers durchgeführt werden, wobei die Ausgangslösung unter Druck einem Vorwärmer zugeführt, dort aufgeheizt und anschließend unter Dampfbildung entspannt wird. Im beheizten Wendelrohr wird die Lösung dann bis zum Endprodukt aufkonzentriert.

10

Demgegenüber war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Verfahren zur Aufkonzentrierung einer wässrigen Formaldehydlösung durch Verdampfen von Wasser in einem Wendelrohrverdampfer weiter zu verbessern.

15

Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-%, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.

20

25

Eine entscheidende Verbesserung des Verfahrens zur Aufkonzentrierung im Wendelrohrverdampfer wird somit erfindungsgemäß erreicht, indem man demselben die aufzukonzentrierende wässrige Formaldehydlösung als zweiphasiges Gemisch zuführt.

30

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung geht aus von einer niedriger konzentrierten wässrigen Formaldehydlösung, das heißt einer wässrigen Formaldehydlösung mit einem Gesamtgehalt an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen zwischen 5 und 50 Gew.-%.

35

Diese Ausgangslösung wird zunächst mit Hilfe eines Vorwärmers aufgeheizt. Als Vorwärmer können herkömmliche Apparatetypen wie Rohrbündelapparate, Plattenwärmeübertrager, Spiralwärmeübertrager oder Elektroerhitzer eingesetzt werden.

Der Druck im Vorwärmer wird durch ein nachgeschaltetes Druckhalteventil vorteilhafter Weise so eingestellt, dass die wässrige Lösung an keiner Stelle im Vorwärmer verdampft. Die im Vorwärmer aufgeheizte Ausgangslösung wird anschließend in einer Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das heißt zu einer gasförmigen und einer flüssigen Phase. Dieses zweiphasige Gemisch wird dem Wendelrohrverdampfer zugeführt.

Indem das Gemisch zweiphasig zugeführt wird, kommt es zu einer Durchmischung der Phasen im Wendelrohrverdampfer, ohne dass hierfür bewegte Apparateile erforderlich wären.

Eine weitere Verbesserung der Durchmischung kann durch eine geeignete Auslegung der Geometrie, insbesondere des Rohrdurchmessers des Wendelrohrverdampfers, des Gesamtstromes durch den Apparat sowie des Gasanteils im zweiphasigen Gemisch erreicht werden, wobei bevorzugt ein Strömungsprofil entsprechend einer welligen Filmströmung im Wendelrohrverdampfer erreicht wird.

Dadurch kommt es zu einer intensiven Durchmischung des Flüssigkeitsfilmes, so dass Temperatur- und Konzentrationsgradierenden im Flüssigkeitsfilm wirksam abgebaut werden. Weiterhin liegen hohe Schubspannungen im Wandbereich vor, so dass der Aufbau von Feststoffen an den beheizten Wänden des Apparates wirkungsvoll vermieden wird. Im Allgemeinen werden im Wendelrohrverdampfer Gasgeschwindigkeiten von 20 m/s bis zu mehreren 100 m/s eingestellt.

Durch die geeignete Wahl der Beheizungstemperatur des Apparates wird die zu erreichende Abdampfrate und damit die Konzentration des Formaldehyds im Endprodukt, gesteuert.

Aus dem Wendelrohrverdampfer wird ein Brüdenstrom abgezogen, der einem nachgeschalteten Brüdenabscheider zwecks Auftrennung von Flüssigkeits- und Gasphase zugeführt wird.

Die Gasphase kann in herkömmlichen Kondensatoren, die vorzugsweise als Quenchkondensatoren betrieben werden können, beispielsweise in stehenden Rohrbündelapparaten, vollständig oder partiell kondensiert werden. Die anfallenden Kondensate, die neben Wasser noch Formaldehyd und Methylenglykole enthalten, können in herkömmlichen Verdampfern weiter bis auf ca. 50 Gew.-% Formaldehyd aufkonzentriert werden.

Die so erhaltenen Formaldehydlösungen können vorteilhaft erneut als Zulaufstrom in die Wendelrohrverdampferanlage, speziell in den Vorwärmer, recycelt werden.

5 Der Gasanteil im zweiphasigen Gemisch, das dem Wendelrohrverdampfer zugeführt wird, kann beispielsweise auch beeinflusst werden, indem man demselben vor der Zuleitung zum Wendelrohrverdampfer ein Strippgas, bevorzugt Stickstoff, zumischt.

10 Die Verwendung von Stabilisatoren zur Unterdrückung des Feststoffausfalls, die bei chemischen Reaktionen gegebenenfalls stören können, ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. Es ist jedoch möglich, dem zweiphasigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer einen Stabilisator zuzusetzen. Die Auswahl des Stabilisators ist hierbei nicht begrenzt. Die Stabilisatoren können vorzugsweise ausgewählt sein aus Methanol, Ethanol, Propanolen, Butanolen, Harnstoff oder Melamin. Zur weiteren Verbesserung der Phasendurchmischung im Wendelrohrverdampfer ist es vorteilhaft, hierfür geeignete Einrichtungen vorzusehen, insbesondere Ventile, Drosseln, Rippen oder Drahtgestricke.

20 Neben dem Betrieb im einmaligen Durchgang ist es möglich, den Sumpfstrom aus dem Wendelrohrverdampfer ganz oder teilweise in die Wendelrohrverdampfer-Anlage, das heißt in den Vorwärmer, zu recyclieren.

25 Es ist auch möglich, die Aufkonzentrierung der wässrigen Formaldehydlösung durch Hintereinanderschaltung von zwei oder mehreren Wendelrohrverdampferanlagen mehrstufig, bevorzugt als Wärmeintegrationsverschaltung, durchzuführen. Hierbei können auch, insbesondere in der oder den ersten Stufen der Aufkonzentrierung herkömmliche Apparate, das heißt von Wendelrohrverdampfern verschiedene Apparate, insbesondere Fallfilmverdampfer eingesetzt werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren hat somit den Vorteil, dass durch die spezielle Betriebsweise des Wendelrohrverdampfers sehr hohe flächenspezifische Leistungen bei kurzen Verweilzeiten erreicht werden. Für diese Betriebsweise ist insbesondere maßgeblich, dass der Zulauf zum Wendelrohrverdampfer zweiphasig ist, das heißt einen Gas- und einem Flüssigphasenanteil aufweist. Darüber hinaus kann die Betriebsweise des Wendelrohrverdampfers weiter durch eine geeignete Auslegung der Geometrie desselben, insbesondere des
35 Durchmessers, durch die Festlegung des durchzuleitenden Gesamtmengestromes sowie des Gasanteiles im zweiphasigen Zulauf verbessert werden.

Durch die kurzen Verweilzeiten infolge der eingestellten, höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird die Bildung höherer Polyoxymethylenglykole (entsprechend dem vollständig eingestellten thermodynamischen Gleichgewicht) wirksam verhindert, so dass die aufkonzentrierten Lösungen über vergleichsweise lange Zeiten homogen, das heißt ohne die Bildung fester Phasen, bleiben.

Aufgrund der geringen Verweilzeiten der Lösung bei höheren Temperaturen wird darüber hinaus die unerwünschte Bildung von Ameisensäure aus Formaldehyd wirksam unterdrückt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Beispiel (zum Vergleich):

Eine wässrige Lösung, enthaltend 50 Gew.-% Formaldehyd, wurde in einem Mengenstrom von 10 kg/h einer Fallfilmverdampferanlage zugeführt. Die Anlage war mit einem Verdampferrohr mit den Maßen 25 x 2 x 3500 mm (Rohraußendurchmesser x Rohrdicke x Rohrlänge), mit einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 0,23 m², ausgestattet. Der Druck im Brüdenraum wurde auf 100 mbar eingestellt, die Beheizungs-temperatur auf ca. 135°C.

Es wurde eine Abdampf- rate von ca. 17 % erzielt. Damit stellte sich ein Formaldehyd-Gesamtgehalt im Sumpfprodukt von 60 Gew.-% ein.

Die Lösung zeigte bereits im Brüdenraum des Fallfilmverdampfers einen Anfall von festen Oligomeren des Formaldehyds.

Versuche, den Apparat bei höheren Eindampf- raten zu betreiben, führten zu einem schnellen und irreversiblen Belegen der Heizflächen.

Beispiel (erfindungsgemäß):

Eine wässrige Lösung gleicher Ausgangskonzentration wie im Vergleichsbeispiel, das heißt mit 50 Gew.-% Formaldehyd, wurde in einem Mengenstrom von 15 kg/h einer Wendelrohrverdampferanlage, umfassend als wichtigste Apparate einen Vorwärmer, ein Druckhalte-ventil und einen Wendelrohrverdampfer, zugeführt. Der Wendelrohrverdampfer war mit einer Glaswendel der Länge 6 m, Innendurchmesser 7 mm und einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 0,19 m², ausgestattet.

Der Druck am Austritt des Vorwärmers wurde auf 1,7 bar, der Druck am Austritt des Wendelrohrverdampfers auf 100 mbar eingestellt.

Die Beheizungstemperatur im Vorwärmer betrug 124°C, im Wendelrohrverdampfer 128°C.

5

Die Produktaustrittstemperatur am Vorwärmer betrug etwa 103°C, am Austritt des Wendelrohrverdampfers ca. 65°C. Beim Eintritt in den Wendelrohrverdampfer lag der Gasanteil bei 2 % bezogen auf den Gesamtstrom. Infolge der Beheizung und des Druckabfalls entlang des Wendelrohrverdampfers stieg der Gasanteil am Austritt des Wendelrohrverdampfers auf ca.

10 35 % an.

Im Sumpfprodukt stellte sich ein Formaldehyd-Gesamtgehalt von ca. 75 Gew.-% ein.

Die aufkonzentrierte Lösung war über einen Zeitraum von über 2 h klar, das heißt ohne
15 Ausfall von Feststoffen.

Eine Belagbildung wurde in der Wendelrohrverdampferanlage nicht beobachtet.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Ab-
trennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit ei-
nem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-%, wonach man die niedriger kon-
zentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt,
über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter
Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als
Sumpfstrom aufkonzentriert, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhitzte niedriger
konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasi-
gen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hochkonzentrierte
Formaldehydlösung im Sumpfstrom des Wendelrohrverdampfers mindestens 70
Gew.-% Formaldehyd, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% Formaldehyd, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man dem zweipha-
sigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer ein Stripp-
gas, bevorzugt Stickstoff, zumischt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man dem
zweiphasigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer
einen Stabilisator, insbesondere Methanol, Ethanol, ein Propanol, ein Butanol, Harn-
stoff oder Melamin, zuführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man im
Wendelrohrverdampfer durch die geeignete Wahl der Geometrie desselben sowie der
Betriebsbedingungen, insbesondere des Gesamtmengenstromes sowie des Gasgehaltes
im zweiphasigen Gemisch, das man durch den Wendelrohrverdampfer leitet, eine wel-
lige Filmströmung einstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im
Wendelrohrverdampfer Einrichtungen zur intensiven Durchmischung des zweiphasi-
gen Gemisches vorsieht, insbesondere Ventile, Drosseln, Rippen oder Drahtgestricke.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Brüdenstrom aus dem Wendelrohrverdampfer in einem Kondensator, bevorzugt einem Oberflächenkondensator, besonders bevorzugt in einem Quenchkondensator, partiell oder vollständig kondensiert.

5

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den kondensierten Anteil des Brüdenstromes in den Vorwärmer recycelt.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Sumpfstrom aus dem Wendelrohrverdampfer ganz oder teilweise in den Vorwärmer recycelt.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C47/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/040075 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STROEFER, ECKHARD; SOHN, MARTIN; HASSE, HANS;) 15 May 2003 (2003-05-15)	1, 2, 4, 8, 9
Y	page 3, paragraph 2 page 9, line 18 - line 29 page 11, line 33 - page 12, line 7	3, 5-7
Y	CASPER C ET AL: "DAS MEHRPHASENWEDELROHR ALS HOCHLEISTUNGSTOFFAUSTAUSCHER" CHEMIEINGENIEURTECHNIK, WILEY VCH., WEINHEIM, DE, vol. 68, 1996, pages 706-710, XP000197907 ISSN: 0009-286X the whole document	3, 5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2005

Date of mailing of the international search report

27/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001318

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03040075	A	15-05-2003	DE 10154187 A1	15-05-2003
			DE 10238248 A1	04-03-2004
			BR 0213904 A	31-08-2004
			WO 03040075 A2	15-05-2003
			EP 1444189 A2	11-08-2004
			HU 0402363 A2	28-02-2005
			JP 2005508377 T	31-03-2005
			US 2005040359 A1	24-02-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C47/058

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/040075 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STROEFER, ECKHARD; SOHN, MARTIN; HASSE, HANS;) 15. Mai 2003 (2003-05-15)	1, 2, 4, 8, 9
Y	Seite 3, Absatz 2 Seite 9, Zeile 18 – Zeile 29 Seite 11, Zeile 33 – Seite 12, Zeile 7	3, 5–7
Y	CASPER C ET AL: "DAS MEHRPHASENWEDELROHR ALS HOCHLEISTUNGSSSTOFFAUSTAUSCHER" CHEMIEINGENIEURTECHNIK, WILEY VCH., WEINHEIM, DE, Bd. 68, 1996, Seiten 706–710, XP000197907 ISSN: 0009–286X das ganze Dokument	3, 5–7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31–70) 340–3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03040075 A	15-05-2003	DE 10154187 A1	15-05-2003
		DE 10238248 A1	04-03-2004
		BR 0213904 A	31-08-2004
		WO 03040075 A2	15-05-2003
		EP 1444189 A2	11-08-2004
		HU 0402363 A2	28-02-2005
		JP 2005508377 T	31-03-2005
		US 2005040359 A1	24-02-2005
<hr/>			